

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-045272  
 (43)Date of publication of application : 16.03.1983

(51)Int.CI.

C09D 11/00

(21)Application number : 56-142430  
 (22)Date of filing : 11.09.1981

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD  
 (72)Inventor : KOBAYASHI TATSUHIKO  
 KITAMURA SHIGEHIRO

## (54) INK COMPOSITION FOR INK JET RECORDING AND INK JET RECORDING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: The titled ink composition, consisting of polymeric latex particles consisting of a polyurethane polymer containing a dye and an aqueous medium for dispersing the particles, having a high concentration, capable of giving printed dots of improved roundness, and having improved storage stability.

CONSTITUTION: A composition obtained by mixing polymeric latex particles consisting of a polyurethane polymer, containing a dye, preferably a hydrophobic dye, and having a particle diameter of preferably 0.02W0.5μ, and an aqueous medium necessary for dispersing the particles. The polyurethane latex preferably consists of a polyurethane derived from a polyol component which is a prepolymer (mixture) having two or more terminal hydroxyl groups and a molecular weight of 300W20,000 and repeating units of a lower alkyl ether, etc. and an isocyanate component of the formula (R is alkyl, arylene, alkylene bisarylene, etc.).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭58-45272

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 D 11/00

識別記号 101  
 厅内整理番号 6505-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月16日  
 発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ インクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法

⑮ 特 願 昭56-142430

⑯ 出 願 昭56(1981)9月11日

⑰ 発明者 小林龍彦  
 日野市さくら町1番地小西六写  
 真工業株式会社内

⑰ 発明者 北村繁寛  
 日野市さくら町1番地小西六写  
 真工業株式会社内

⑰ 出願人 小西六写真工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿1丁目26番  
 2号

⑰ 代理人 弁理士 坂口信昭 外1名

明細書

1. 発明の名称

インクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 染料を含有したポリマーラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒体からなるインクジェット記録用インク組成物において、前記ポリマーラテックス粒子がポリウレタンポリマーからなることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

(2) 染料が難水性染料であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用インク組成物。

(3) ポリウレタンラテックスがポリオール成分とイソシアネート成分から誘導されたポリウレタンからなることを特徴とする、特許請求の範囲第1項又は第2項記載のインクジェット記録用インク組成物。

(4) ポリオール成分が、少なくとも2個のヒドロ

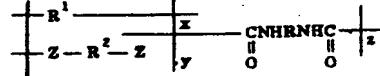
キシ末端基及び300~20,000の分子量を有し、反復単位が低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステルである1種のプレポリマー又はプレポリマー混合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第3項記載のインクジェット記録用インク組成物。

(5) イソシアネート成分が、式:



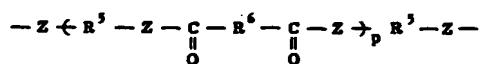
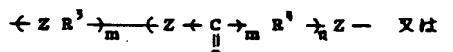
(式中、Rはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基又はアリーレンビスアルキレン基を表わす。)で表わされることを特徴とする、特許請求の範囲第3項記載のインクジェット記録用インク組成物。

(6) ポリウレタンラテックスが、式:



(式中、Rはアルキレン基、ヘテロ原子を含むアルキレン基、脂環式アルキレン基、アリーレ

ン基、アルキレンビスアリーレン基、又はアリーレンビスアルキレン基を表わし、B<sup>1</sup>は

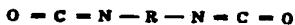


を表わし、 $B^2$ 、 $B^3$ 及び $B^5$ はそれぞれ独立してアルキレン基及び置換アルキレン基からなる群から選択され、 $B^4$ は炭素原子数2～10のアルキレン基を表わし、 $B^6$ は炭素原子数2～10のアルキレン基又はアリーレン基を表わし、各Zはそれぞれ独立して—O—又は—NH—を表わし、 $\alpha$ 及び $\beta$ はそれぞれ独立に2～500の整数を表わし、 $m$ は0又は1を表わし、 $\gamma$ はジオール成分の0～90モル%であり、 $\chi$ は $\gamma$ に対応して100～10モル%であり、 $\kappa$ は1.1～2.0である。】で表わされることを特徴とする、特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載のインクジェット記録用インク組成物。

1ソシアネット成分から酵導されたポリウレタンからなることを特徴とする、特許請求の範囲第7項又は第8項記載のインクジェット記録方法。

00 ポリオール成分が、少なくとも2個のヒドロキシ末端基及び300～20,000の分子量を有し、反復単位が低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステルである1種のプレポリマー又はプレポリマー混合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第9項記載のインクジェット記録方法。

## 00 イソシアネート成分が、式：



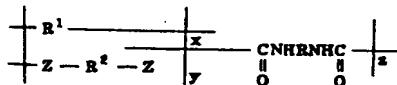
(式中、Bはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基又はアリーレンビスアルキレン基を表わす。)で表わされることを特徴とする、特許請求の範囲第9項記載のインクジェット記録方法。

## 02 ポリウレタンラテックスが、式：

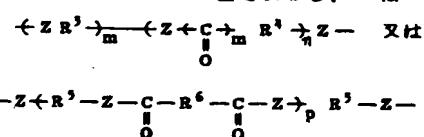
(7) ノズルと連通している圧力室をインク組成物で満たし、該圧力室はその壁の少なくとも一部を電気機械変換手段により変形せしめ得るよう構成され、電気駆動バルスが印加される時、前記電気機械変換手段の作動により前記圧力室の壁を内方に変位させ、該圧力室の内部体積を急激に減少せしめ、該圧力室内のインク組成物の量の一部を一個のインク滴として、ノズルから記録媒体方向に噴射させ、一駆動バルスに対して一個のインク小滴の噴射後、前記圧力室の容積を復元させて、最初のインクの平衡状態に復元せしめるインクジェット記録方法であつて、前記インク組成物が染料を含有したポリウレタンラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒質からなることを特徴とするインクジェット記録方法。

(8) 糖料が親水性糖料であることを特徴とする、  
特許請求の範囲第7項記載のインクジェット記  
録方法。

### (9) ポリウレタンラテックスがポリオニル酸分と



〔式中、Rはアルキレン基、ヘテロ原子を含むアルキレン基、脂環式アルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基、又はアリーレンビスアリーレン基を意味する。】



を表わし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立してアルキレン基及び置換アルキレン基からなる群から選択され、 $R^4$  は炭素原子数 2～10 のアルキレン基を表わし、 $R^6$  は炭素原子数 2～10 のアルキレン基又はアリーレン基を表わし、各  $Z$  はそれぞれ独立して—O—又は—NH—を表わし、 $p$  及び  $q$  はそれぞれ独立に 2～500 の整数を表わし、 $m$  は 0 又は 1 を表わし、 $\alpha$  はジオール成分の 0～90 モル%であり、 $\beta$  は  $\alpha$  に相

応して100~10モルであり、 $\alpha$ は1.1~2.0である。]で表わされることを一概とする、特許請求の範囲第7項、8項、第9項、10項又は第11項記載のインクジェット記録方法。

### 3.発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法に関するものである。更に詳しくは、染料を含有したポリマー・ラテックス粒子からなるインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法に関するものである。

インクジェット記録法は、インク液を割裂してインク滴を記録媒体に噴射することによって、記録ヘッドを記録媒体に接触させることなく、情報を記録するもので、記録中騒音がなく、高速記録が可能であり普通紙に記録できる等のために液体プリンターなどに採用され、近年急速に普及している。

従来、知られているインクジェット記録方式としては、加圧振動型(荷電量制御方式、電界制御

方式、2液制御方式および微風角制御方式等を含む。)、電加速度、オンデマンドタイプの圧力バルス型等がある。即ち、容器の内部体積の急激な減少、或いは一定の圧力で押出すか又は吸引することによって噴射するインクジェット方式又はノズルと対向電極との間に信号電圧を印加してインクをノズルから静電的に加速度噴出するインクジェット方式或いは超音波の振動によりミストを発生させるインクミスト方式が知られている。

この種のインクジェット記録方式或いはインクミスト記録方式に用いられるインク組成物として求められる特性は、

- I) 記録に必要な充分な濃度を有すること、
- II) 噴射ノズル内において凝固乾燥(目詰り)しないこと、
- III) 紙上においてインク液滴が付着形成された際、直ちに乾燥すること、
- IV) 記録されたインクが水や汗で滲みを生じたり印刷部が消失したりしないこと、および
- V) 保存により物性の変化或いは沈殿物等を生じ

ないこと、  
等である。

従来から、インクジェット記録用インク組成物としては、例えば、水可溶性の酸性染料や堿基性染料を水に溶解し、潤滑剤、防腐剤等の添加物を加えてなるインク組成物等が知られている。しかしながら、これらのインク組成物は、染料が水可溶性であるため、記録されたインクが水や汗で滲みを生じたり、印刷部が消失したりする欠点を有していた。また、これらのインク組成物はカラー記録に際しては、互いに混り合うことによって色がにごるという欠点を有していた。

これに対して、染料を含有させたポリマー・ラテックスからなるインク組成物が知られている。例えば、特開昭54-146109号公報には、酸性染料を含有したビニル重合体粒子と、水溶性染料を溶解した水性媒体からなるインク組成物が開示されている。また、特開昭55-139471号公報には、水不溶性ビニルポリマー・ラテックス粒子内に分散染料を含浸させた状態で存在さ

せるインク組成物が開示されている。

これらのインク組成物は、水可溶性染料のみからなるインクと比べ、染料がポリマー・ラテックスに保護されているために、水や汗により滲みを生じたりすることなく、光沢が付与されるため、印字品質が向上する利点を有している。

しかしながら、ビニルポリマー・ラテックスは、染料の含浸量が少なく、また、含浸保存性も充分でなかった。そのうえ、上述の2つの例の如くに、印字ドットの濃度を上げるために、媒体中に染料を存在させた場合には、確かに充分なドット濃度は得られるが、逆に滲みの発生が起きて印字ドットの真円度が損なわれるという欠点を有していた。

本発明の目的は、従来のラテックスを用いたインク組成物にかける、上記欠点を除去することであり、高濃度を有し、すぐれた真円度の印字ドットを与える、しかも保存安定性の良好なインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法を提供することである。

本発明の上記目的は、染料を含有したポリマー

ラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒体からなるインクジェット記録用インク組成物において、前記ポリマー-ラテックス粒子がポリウレタンポリマーからなることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物によつて達成される。

また、本発明の上記目的を達成する記録方法は、染料を含有したポリマー-ラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒体からなるインクジェット記録用インク組成物であつて、前記ポリマー-ラテックス粒子がポリウレタンポリマーからなることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物を用い、ノズルと連通している圧力室を該インク組成物で満たし、該圧力室はその壁の少なくとも一部を電気機械変換手段により変形せしめ得るよう構成され、電気的駆動ベルスが印加される時、前記電気機械変換手段の作動により前記圧力室の壁を内方に変位させ、該圧力室の内部体積を急激に減少せしめ、該圧力室の前記インク組成物の量の一部を一個のインク滴として、

ビニルポリマー-ラテックスの場合には、染料の種類を変えた場合にポリマー組成を変えなければならないことが多いが、ポリウレタンラテックスの場合には実質的に同一組成のラテックスで充分であり、染料に対する許容度が広い。

さらに、ポリウレタンラテックスは、疎水性染料の含浸保存安定性がすぐれている。インクジェット記録の場合、インク噴射ノズルの直径が50  $\mu$ m～100  $\mu$ mと小さく、インク組成物の析出物、異物には最大の注意を払わなければならないが、ビニルポリマー-ラテックスでは経時変化により短期間の内に析出する疎水性染料も、ポリウレタンラテックスを用いれば、長期間の保存においても充分安定に存在しうるということからインクジェット記録用インク組成物のポリマー-ラテックスには、ポリウレタンラテックスが好適であり、求める特徴を具備させることができる。

以下、ポリウレタンラテックスについて詳述する。

好ましいポリウレタンポリマーはポリオール成

特開昭58-45272(4)

ノズルから記録媒体方向に噴射させ、駆動ベルスに対して、一個のインク小滴の噴射後、前記圧力室の容積を復元させて、最初のインクの平衡状態に復元せしめるインクジェット記録方法である。

本発明によれば、高濃度でしかも安定なインクジェット記録可能なインクジェット記録用インク組成物が得られる。

一般に、ポリウレタンラテックスは、ビニルポリマー-ラテックスに比べ、特に疎水性染料の含浸率が高い。すなわち、ラテックス重量当たり多くの疎水性染料を長期間に亘り安定に含浸することができる。さらにラテックス分散系インク組成物においては、ラテックス粒子濃度を増やすと分散安定性は極端に低下し、そのため、染料含浸率の低いビニルポリマー-ラテックスでは、高濃度で安定なインク組成物をつくることは非常に困難である。

また、ポリウレタンラテックスは、ビニルポリマー-ラテックスと比較して、広範な種類の疎水性染料を含浸できるので、カラーインクジェット用のインク組成物に特に適している。

分及びイソシアネート成分から構成される。ポリオール成分は下記の成分から成る：

(a) 少なくとも2箇のヒドロキシ末端基及び300～2,000の分子量を有し、反復単位が低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステルである1種のブレポリマー又はブレポリマー混合物、存在するポリオールに対して10～100モル%、及び

(b) 正電荷又は負電荷を与える官能基を有するか又は有しない低分子量ジオール、存在するポリオールに対して90～10モル%。

イソシアネート成分は式：



(式中Rはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基又はアリーレンビスアルキレン基を表わす)に一致する。

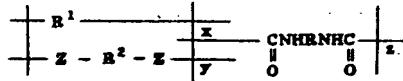
特に好ましいポリウレタンラテックスはカブロラクトン含有ブレポリマーから構成される。有用なポリウレタンラテックスは、例えば米国特許第

2,9,6,8,5,7,5号、同第3,2,1,3,0,4,9号、同第3,2,9,4,7,2,4号、同第3,5,6,5,8,4,4号、同第3,3,8,8,0,8,7号、同第3,4,7,9,3,1,0号及び同第3,8,7,3,4,8,4号明細書に記載されている。一般に、ポリウレタンラテックスはジイソシアネートと2個の活性水素原子を有する有機化合物との反応生成物であるプレポリマーの連鎖を延長することによつて製造される。2個の活性水素原子を有する有機化合物の有用なものはポリアルキレンエーテルグリコール、アルキド樹脂、ポリエステル及びポリエステルアミドである。ポリウレタンラテックスは一般に、プレポリマーを乳化し、次に連鎖延長剤、例えば水の存在でプレポリマーの連鎖を延長することによつて製造される。

有用なポリウレタンラテックスは中性であるか又は陰イオン或いは陽イオンにより安定化される。陰イオン又は陽イオンで安定化されたポリウレタンラテックスはポリウレタンに電荷を有する基を結合させることにより形成される。ラテックスに負電荷を与えるのに有用な基としては、カルボキ

シレート、スルホネート等がある。有用な反復単位はこれらの活性 純基を有するポリオールモノマー、例えば2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブロピオン酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン等から誘導される。ラテックスに正電荷を与えるのに有用な基としては、第四級アミン、スルホニウム塩、ホスファイト等がある。有用な反復単位は第三級アミン基又はテオガラ純基を有するポリオールモノマー、例えばN-メチルジエタノールアミン、2,2-テオエタノール等から誘導される。陰イオンで安定化されたポリウレタンラテックス及び陽イオンで安定化されたポリウレタンラテックスの有用なものの例は、米国特許第3,479,310号明細書に記載されている。等に有用なラテックスは陽イオンで安定化されたラテックス、例えば米国特許第3,873,484号明細書に記載されているラテックスである。

## 好みしいボリュレタンラテックスは式：

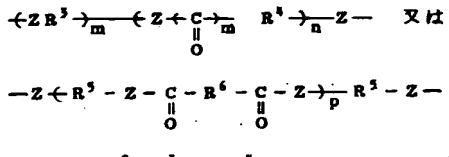


アルキレンオキシド)の残基から成る群から選択され、R<sup>5</sup>は炭素原子数約2～10のアルキレン基を表わし、R<sup>6</sup>は炭素原子数約2～10のアルキレン基又はアリーレン基を表わし、各Zはそれぞれ独立に-O-又は-NH-を表わし、p及びnはそれぞれ独立に2～500の整数を表わし、mは0又は1を表わし、 $\alpha$ はジオール成分の0～90モル%であり、xは $\alpha$ に対応して100～10モル%でありxは1.1～2.0である]で表わされるブレボリマーから誘導される。

イソシアネートの最少量は、プレポリマーの両末端に末端イソシアネート基を生ずるのにちょうど充分な量、即ちジオール 1 モルに対して 1 モルより少し多いジイソシアネート、即ち  $\approx 1$  である。この比がジオール 1 モルに對し 2 モルに近いジイソシアネートになるのが有効である。

等に有利なポリウレタンラテックスはクリコールで末端が保護されたポリカブロラクトンから誘導される。これらのポリウレタンは $\eta$ が1であり、 $\eta$ が-0.1である前記式で表わされる。

〔式中Rは炭素原子数約2～40個のアルキレン基、酸素のようなヘテロ原子を含むアルキレン基、脂環式アルキレン基、例えばシクロヘキシレン基、アルキレンビスシクロヘキシレン及びイソホロント-1,4-ジイル、未置換及び置換アリーレン基、例えばエニレン基、ナフチレン基及びトリレン基、アルキレンビスアリーレン基、アリーレンビスアルキレン基を表わし、これらの基は好ましくは6～15個の炭素原子を有し、R<sup>1</sup>は



を表わし、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に炭素原子数2～10個のアルキレン基、シクロアルキレンビス(オキシアルキレン)基、例えば1,4-シクロヘキシレンビス(オキシエチレン)基、アリーレンビスアルキレン基、例えばフエニレンビスメテレン基及びアルキレン部分に約2～5個の炭素原子を有する、反復単位2～500のポリ(

ポリオール及びジイソシアネートとしては種々のものを使用することができる。有用なポリオールは下記のものである。

(1) ジオール、例えば炭素原子数2~10個のアルキレンジオール、アリーレンジオール、例えばヒドロキノン及び式：



(式中Rはアルキレン基を表わす)のポリエーテルジオール、例えばポリ(プロピレン)グリコール、例えばPluracol P-2010<sup>TM</sup>、Pluracol P-1010<sup>TM</sup>(BASF社より市販されている)及びNiaz PPG 2023<sup>TM</sup>(ニニオン・カーバイト社から市販されている)。

(2) トリオール、例えばグリセロール、2-エチル-2-ヒドロキシ-メチル-1,3-プロパンジオール、1,1,1-トリメチロールプロパン及び1,2,6-ヘキサントリオール、及び

(3) テトラオール、例えばベンタエリスリフト、これより高級のポリオール、例えばソルビット及び前記多価アルコールのポリ(オキシアルキレン

)誘導体。

その他の好ましいポリオールとしては、末端に水酸基を有し、酸価及び含水率の低い分子量約500の線状ポリエスチル、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドとジアミン、例えばエチレンジアミンとのブロックコポリマー及び末端に水酸基を有するカプロラクトンポリマーがある。

本発明に用いられる有用な代表的ジイソシアネートとしては2,4-及び2,6-トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンジフェニレンジイソシアネート、ビトルエンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート及びキシレンジイソシアネートである。

プレポリマーは一般にポリオール及びジイソシアネートを窒素気下に攪拌しながら混合すること

によつて製造する約25~110℃の温度が有用である。反応を溶剤の存在で、場合により触媒の存在で実施するのが有利である。有用な溶剤はケトン及びエステル、脂肪族炭化水素溶剤、例えばヘプタン、オクタン等及び脂環式炭化水素、例えばメチルシクロヘキサンである。有用な触媒は第三級アミン、酸及び有機金属化合物、例えばトリエチルアミン、塩化第一錫及びジ-ローブチル錫ジラウレートである。ポリオール及びジイソシアネートが液体であり、かつプレポリマーも液体である場合には、有機溶剤は必須ではない。

プレポリマーを製造した後、プレポリマーを乳化し、水の存在で連鎖を延長させることによりラテックスを作る。プレポリマーの乳化は界面活性剤の存在で行なうことができる。プレポリマーが電荷を有する基を含む場合には、更に界面活性剤を加える必要はない。プレポリマーの連鎖延長は乳化したプレポリマーに連鎖延長剤を添加することによつて行なわれる。

有用な連鎖延長剤は活性水素原子を有する官能

基を少なくとも2個有する化合物である。代表的な例として、水、ヒドロジン、第一級及び第二級ジアミン、アミノアルコール、アミノ酸、オキシ酸、ジオール又はこれらの混合物が挙げられる。有用な連鎖延長剤は水並びに第一級及び第二級ジアミンである。有用なジアミンは1,4-シクロヘキセンビス(メチルアミン)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等である。連鎖延長剤の量は一般にプレポリマーのイソシアネート当量に等しい。

本発明において好ましく用いられるポリウレタンラテックスの粒子径は0.01μ~1.0μであり、特に0.02μ~0.5μが好ましい。

本発明で用いられる染料はポリウレタンラテックスに含浸可能なものであればいかなるものでもよいが、特に親水性染料が好ましい。用いられる親水性染料としては有機溶剤に溶解性のモノアゾ系、アントラキノン系、金属錯塩モノアゾ系、ジアゾ系、フタロシアニン系、トリアリルメタン系、その他の染料、界面活性剤及び有機顔料があ

げられる。

以下に本発明で用いられる耐水性染料の例を色別にして示す。

黄色系：

C. I. Solvent Yellow 19 (C. I. 13900A),  
C. I. Solvent Yellow 21 (C. I. 18690),  
C. I. Solvent Yellow 61, C. I. Solvent  
Yellow 80, Aizen Spilen Yellow GRH  
Special (保土谷化学工業株式会社製),  
Diaresin Yellow F (三菱化成工業株式会社製),  
Diaresin Yellow A (三菱化成工業株式会  
社製), Yellowfluer G (住友化学工業株式会  
社製)。

橙色系：

C. I. Solvent Orange 1 (C. I. 11920),  
C. I. Solvent Orange 37, C. I. Solvent  
Orange 40, Diaresin Orange K (三菱化  
成工業株式会社製), Diaresin Orange G  
(三菱化成工業株式会社製), Sumiplast  
range 3G (住友化学工業株式会社製)。

式会社製)。

紫色系：

C. I. Solvent Violet 8 (C. I. 42535B),  
C. I. Solvent Violet 21, Diaresin Vio  
let A (三菱化成工業株式会社製), Diaresin  
Violet D (三菱化成工業株式会社製), Sumi  
plast Violet RR (住友化学工業株式会社製)。

青色系：

C. I. Solvent Blue 2 (C. I. 42563B),  
C. I. Solvent Blue 11 (C. I. 61525),  
C. I. Solvent Blue 25 (C. I. 74350),  
C. I. Solvent Blue 36, C. I. Solvent  
Blue 55, Aizen Spilen Blue GRH (保土  
谷化学工業株式会社製), Diaresin Blue  
G (三菱化成工業株式会社製), Diaresin  
Blue C (三菱化成工業株式会社製), Diare  
sin Blue J, A, H, K, N (三菱化成工業株式  
会社製), Vall Fast Blue +2604 (オリエ  
ント化学工業株式会社製)。

緑色系：

赤色系：

C. I. Solvent Red 8 (C. I. 12715),  
C. I. Solvent Red 81, C. I. Solvent Red  
82, C. I. Solvent Red 84, C. I. Solve  
nt Red 100, Orient Oil Scarlet +308  
(オリエント化学工業株式会社製), Sulden  
Red 3B (中外化成株式会社製), Diaresin  
Red 8 (三菱化成工業株式会社製), Sumiplast  
Red AS (住友化学工業株式会社製), Diare  
sin Red K (三菱化成工業株式会社製), Sumip  
last Red 3B (住友化学工業株式会社製),  
Diaresin Red EL (三菱化成工業株式会社製),  
Diaresin Red H (三菱化成工業株式会社製),  
Diaresin Red LM (三菱化成工業株式会社製),  
Diaresin Red G (三菱化成工業株式会社製),  
Aisin Spilen Red GRH Special (保土谷化  
学工業株式会社製)。

桃色系：

Diaresin Pink M (三菱化成工業株式会社製)  
, Sumiplast Pink R, PP (住友化学工業株

C. I. Solvent Green 3 (C. I. 61565)。

茶色系：

C. I. Solvent Brown 3 (C. I. 11360),  
Diaresin Brown A (三菱化成工業株式会社製  
)。

黒色系：

C. I. Solvent Black 3 (C. I. 26150),  
C. I. Solvent Black 5 (C. I. 50415),  
C. I. Solvent Black 7 (C. I. 50415),  
C. I. Solvent Black 22, C. I. Acid  
Black 123 (C. I. 12195), Sumisol  
Black AR sol (住友化学工業株式会社製),  
Vall Fast Black +1802 (オリエント化  
学工業株式会社製)。

以上述べた耐水性染料は代表的な一例であつて、  
例えば銀染料漂白法用写真材料、拡散伝写法用写  
真材料に使用される耐水性染料も本発明において  
有効に使用される。

さらに、本発明に使用される耐水性染料は、色  
素前駆体の形でビニルポリマー テックス中に分

散し、その後、熱処理、pH変化あるいは顔料を添加する等の物理的、化学的手段により前記顔料前駆体を染料にしたものであつてもよく、この顔料前駆体の一例としては写真用カプラーが、顔料としては写真用現像剤が挙げられる。

本発明に用いられる染料を含有したポリウレタンラテックスは種々の方法で製造することができる。具体的な方法としては、米国特許第4,199,363号明細書、英国特許公開第2,003,486号、特開昭53-137131号、特開昭55-50240号公報等の親水性物質をビニルポリマー-ラテックスに含浸させる方法を挙げることができる。これらの方法に準じてビニルポリマー-ラテックスの代りに、ポリウレタンラテックスを用いればよい。すなわち、まず染料(以下、親水性染料を代表させて説明する。)を適当な水混和性有機溶媒に溶かすことによつて親水性染料の溶液を作り、次に、この溶液に、ポリウレタンラテックスを混合させた後、最後に水混和性溶媒を除去し、ラテックス粒子中に親水性染料を含浸させる方法

が挙げられる。

特に好ましい方法としては、次の方法が挙げられる。まず、ポリウレタンラテックスに水混和性有機溶媒を混合する。次に、この溶液に親水性染料を固体あるいは液体のまま添加し、搅拌を続ける。そして親水性染料のみの固相あるいは液相がなくなつたら、最後に水混和性有機溶媒を除去し、ラテックス粒子中に親水性染料を含浸させる方法である。

有用な水混和性溶媒としては、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、イソブロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン-N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の溶媒が挙げられる。

ラテックス粒子に親水性染料を含浸させる好ましい方法を詳細に説明した。しかし他の方法も使用できることは明らかである。例えば、親水性染料及びポリウレタンラテックスを、親水性染料がポリウレタンラテックスの製造に使用するモノマ

ー又はプレポリマーに可溶性であるように選択する。溶解した親水性染料を用いてプレポリマーの連鎖を延長すると、本発明に用いることができる親水性染料を含有したポリウレタンラテックスが得られる。

本発明に用いられる親水性染料を含有したポリウレタンラテックスには、必要に応じて、例えば紫外線吸収剤、硬化防止剤等の染料安定剤、その他の添加剤を親水性染料と共に含有させてもよい。

本発明の親水性染料を含有したポリウレタンラテックスにおけるラテックス粒子:親水性染料の重量比は、0.5~20:1が好ましく、0.5~5:1が特に好ましい。

このような、親水性染料を含有したポリウレタンラテックス粒子のインク組成物中の濃度としては、インク組成物全体を100重量部として0.5~10重量部であることが、印字品質および安定性を考える上で好ましい。

本発明のインク組成物は、前記した方法で得られた親水性染料を含有したポリウレタンラテック

スの水性分散液に、インク組成物として必要な湿润剤、防腐剤、界面活性剤、カレート剤、pH調節剤等を添加することによつて得ることができる。しかしこれらの添加剤は、親水性染料を含浸する前にポリウレタンラテックス液に加えておくこともできる。特に湿润剤を親水性染料の含浸前にラテックスに添加する方法は高染料濃度のインクを得るのに有利である。

湿润剤はインク全体の蒸気圧を下げ、インク中の水分の蒸発を減速させるとともに親水性染料を含有したポリウレタンラテックス粒子をある程度分散することにより、ノメルオリフィスの目詰りを防止する。従つて、まず水に対する溶解性がよく、吸水性があり、しかも、ポリウレタンラテックス粒子の分散力の高い湿润剤が好ましい点から、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類が優れている。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリ

コール、ポリエテレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エテレングリコールモノメチルエーテル、エテレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、エテレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、グリセリルモノアセテート、グリセリルジアセテート等の多価アルコールのアセテート誘導体類がある。また上記の多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体類、多価アルコールのアセテート誘導体類の混合物も用いることができる。

これらの界面活性剤のうち、HLB値が9.5以下のものは普通紙への浸透性がよく浸透性溶媒として用いると、紙上の乾燥性のよい速乾性インクを得ることができる。ただ、この場合にもHLB値

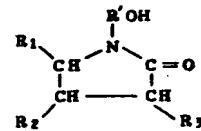
が9.5を超える界面活性剤を用いることが好ましい。

浸透性溶媒として特に好ましいものは、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルの多価アルコール類のジアルキルエーテル誘導体類である。

本発明においては、5～50重量部の界面活性剤、5～70重量部の浸透性溶媒を添加するのが好ましく、この範囲であれば粘度も任意に調整することができる。

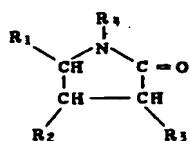
又、本発明に  で示されるホル

ムアミド、



( R' はアルキレン基、 R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> はアルキル基である。 )

N-ヒドロキシアルキル-2-ピロリドン類



( R<sub>1</sub> , R<sub>2</sub> , R<sub>3</sub> , R<sub>4</sub> はアルキル基である。 )

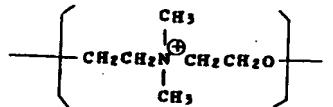
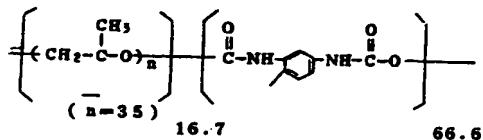
で示されるN-アルキル-2-ピロリドン類を添加することも可能で、これらの組成を1～30重量部添加することにより、ノズルオフアイスでの目詰り防止効果が向上することが認められている。長期保存の為や、細菌やカビの発生を抑制する為の防カビ剤としてジオキシン、デヒドロ酢酸ナトリウム等の既知の防カビ剤を用いることができる。また、インクのぬれを改良するためや、ラテックス粒子の分散安定性を向上させるために界面活性剤を用いることができる。好ましい界面活性剤は個々のラテックス及び酸性染料に左右され、場合により陰イオン性、陽イオン性、非イオン性又は混成陰イオン-非イオン性である。好ましい界面活性剤としては、長鎖ジオールのポリエ

テレングリコールエーテル、長鎖アルキル及び硫酸エスチルの第四級アンモニウム塩、第三級アミン塩又はアルキロールアミン塩、アルキルスルホン酸、アルキルアリールスルホン酸及びその塩、高分子量有機酸のアルカリ金属塩等がある。非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレン及びポリ(プロピレングリコール)及びノニルフェノキシポリエレンオキシエタノールは特に好ましい。

これら界面活性剤の添加量は一般にインク組成全量に対して1重量%以下であるが、特に0.05～0.1重量%の範囲であることが望ましい。

また、インクが容器保存中もしくはノズル喷出中に主として空気中の炭酸ガス吸収より受けるpH変化を防ぐ目的で種々の無機あるいは有機緩衝剤を添加することができる。望ましいものとしては、例えば炭酸ナトリウムや炭酸カリウム等の炭酸塩が挙げられるが、これらの添加量は実用的にはインク組成全量に対して0.1～5重量%が適当であり、好ましくは0.1～2重量%が適当である。

ビーターにて溶媒を除去し、染料濃度6重量%の  
酸水性染料含有水性分散液を得た。



16.7 (mol %, 以下  
同じ。)

また、インク組成物中の金属および金属イオンをマスクする目的で種々のカレート剤を添加することができる。代表的なものとしては、グルコン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、同二ナトリウム塩、同三ナトリウム塩、同四ナトリウム塩及びジエチレントリアミノベンタ酢酸のナトリウム塩などがあげられる。

以下、実施例を挙げて、本発明を説明するが、これらの実施例は、本発明を更に具体的に説明するものであり、実施の態様がこれにより限定されるものではない。

なお、本実施例で用いたポリウレタンラテックスは、すべて米国特許第3,873,484号明細書に記載されている方法で製造したものである。

#### 実施例1

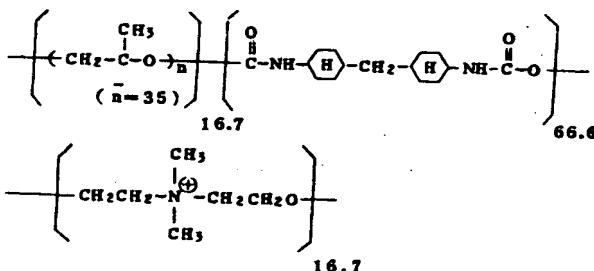
下記の組成を有するポリウレタンラテックス(固形分濃度6重量%)100gにアセトン100gと酢酸エチル10gを加えスターラーでの搅拌下にC.I. Solvent Blue 2 (C.I. No.42563B) 6gを徐々に加えた。均一に溶解してからエバボ

ーにて溶媒を除去し、染料濃度6重量%の酸水性染料含有水性分散液を得た。

この本発明のインクは常温(25°C)で粘度7.3セントポジズ(cpd)、表面張力4.25 dyn/cmであり、1ヶ月の保存においても経時変化はなく、析出は認められなかつた。

#### 実施例2

アセトン150gにC.I. Solvent Red 8 (C.I. No.12715) 6gを溶かし、スターラー搅拌下に下記組成のポリウレタンラテックス(固形分濃度6重量%)100gを徐々に滴下した。全量滴下後エバボレーターにより溶媒を除去し、染料濃度6重量%の酸水性染料含有ポリウレタンラテックスを得た。



16.7

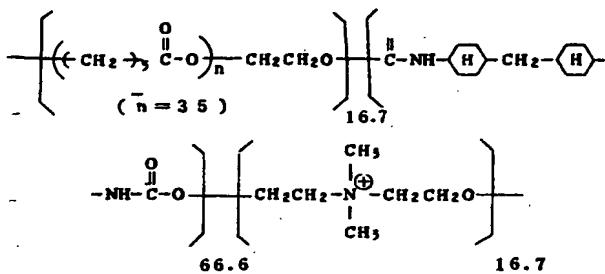
この水性分散液にジエチレングリコールモノブチルエーテル92g、ポリエチレングリコール+400 36g、さらに10重量%炭酸カリウム12gを加えて均一にした本発明のインクは東洋印紙

地131で目詰りなく押過できた。この本発明のインクは常温(25°C)で粘度7.6 cpa、表面張力3.05 dyn/cmであり、1ヶ月の保存においても経時変化はなく析出は認められなかつた。

#### 実施例3

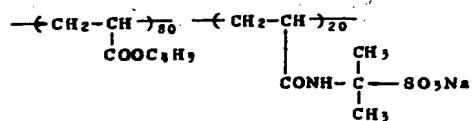
下記組成のポリウレタンラテックス(固形分濃度10重量%)100gにテトラエチレングリコールジメチルエーテル100g、グリセリン3.75gさらにアトラヒドロフラン250gを加え、スターラー搅拌下に青色系酸水性染料[2-tert-ブチルスルフアミル-4-(2-メチルスルホニル-4-ニトロエニルアゾ)-5-(3-アミノスルホニルベンゼンスルホンアミド)-1-ナフトール]10gを徐々に加えた。均一に溶解させエバボレーターにてテトラヒドロフランを除去し、最後に10重量%の炭酸カリウム1.25gを加えて、染料濃度4重量%の酸水性染料含有ポリウレタンラテックス酸水性染料:ポリウレタン=1:1からなる本発明のインクを得た。東洋印紙地131で押過したこの本発明のインクは常温

(25°C)で粘度8.0 cpa、表面張力38.3 dyne/cmであり、1ヶ月の保存においても析出物は認められなかつた。



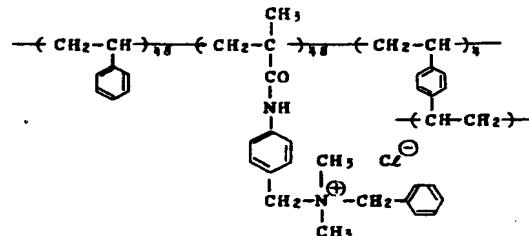
## 比較例1

ポリウレタンラテックスの代りの下記組成のビニルポリマーラテックスを用いる以外は、実施例1を繰り返した。得られたインクは1週間後に大量の析出物が認められた。



## 比較例2

さらに比較のために、下記組成のビニルポリマーラテックスを用いて実施例3と同じ操作を行なつたところ、疎水性染料は全部は含浸されず一部析出した。なお、含浸された疎水性染料：ポリマーラテックスの比を求めたところ、0.67:1であつた。



## 実施例4

上記、実施例および比較例で得られたインク組成物を米国特許第4,189,734号明細書第1~3図記載のインクジェット記録装置を用い、表-1のパラメータに調整し、インクジェット記録を行なつた。これらの結果を表-2に示すが、本発

明のインクがすぐれていることは明らかである。

表-1

印刷速度	2000	点/秒
静圧力	-0.07	PSI
バルスのピーク圧力	25.3	PSI
バルスの電圧	120	V
バルスの幅	110	μs
オリフィスの直径	0.003	inch

以下余白

表 一 2

1) インク組成	* 紙上で乾燥速度 <sup>1)</sup>	ドットの品質			ノズルでの目詰り 室内放置 10 時間
		濃度 <sup>2)</sup>	真円度	光沢	
実施例-1 のインク	3 秒以内	1.61	良	あり	なし
実施例-2 のインク	〃	1.49	〃	〃	なし
実施例-3 のインク	〃	1.82	〃	〃	なし
比較例-1 のインク	〃	1.59	〃	〃	あり
比較例-2 のインク	〃	1.30	〃	〃	なし

\* ステキヒト法 ( J I S P - 8 1 2 2 ) によるサイズ度が 23 秒の記録紙。

1) 記録後、手でこすつても損傷のない時間。

2) ベタ記録部の各染料の分光反射濃度。